

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
28. November 2002 (28.11.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/094015 A2(51) Internationale Patentklassifikation: A01K 63/04,
C02F 3/28

(11) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/04478

(12) Internationales Anmeldedatum:
24. April 2002 (24.04.2002)

(15) Erreichungssprache: Deutsch

(16) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(39) Angaben zur Priorität:
101 20 421.3 26. April 2001 (26.04.2001) DE(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): TETRA GMBH (DU/DU); Herrschaft 78, 49304
Melle (DE)

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): RITTER, Günter
(DE/DE); Im Twelen 11, 32257 Rade (DE)(74) Anwältin: MANSMANN, Ivo uzw.; Göddcke GmbH,
Mooswaldallee 1, 79090 Freiburg (DE)(81) Bestimmungsstaaten (national): AR, AG, AI, AU, BA,
BB, BG, BR, BZ, CA, CH, CO, CR, CU, CZ, DM, DZ,
EC, EE, GE, GD, GE, IR, IU, ID, IL, IN, IS, JP, KR, LC,
LK, LR, LT, LV, MA, MG, MK, MN, MX, NO, NZ, OM,
PH, PL, RO, SG, SI, SK, TN, TT, UA, US, UZ, VN, YU,
ZA.(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,
GM, KB, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),
caribisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK,
ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, TR),
OAPI-Patent (BF, BJ, CI, CX, CM, GA, GN, GQ, GW,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Erklärung gemäß Regel 4.17:

— hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu
beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii) für die
folgenden Bestimmungsstaaten AE, AG, AL, AU, BA, BB,
BG, BR, BZ, CA, CH, CO, CR, CU, CZ, DM, DZ, EC, EE,
GE, GD, GE, IR, IU, ID, IL, IN, IS, JP, KR, LC, LK, LR,
LT, LV, MA, MG, MK, MN, MX, NO, NZ, OM, PH, PL, RO,
SG, SI, SK, TN, TT, UA, UZ, VN, YU, ZA, ARIPO-Patent
(GH, GM, KB, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),
caribisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),
europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR,
GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, TR), OAPI-Patent (BF,
BJ, CI, CX, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN,
TD, TG)

Veröffentlicht:

ohne internationalen Recherchebericht und erneut zu
veröffentlichen nach Erhalt des BerichtsZur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gesetze verwiesen.

WO 02/094015 A2

(54) Title: DENITRIFICATION OF AQUARIUM WATER

(54) Bezeichnung: NITRATENTFERNUNG AUS AQUARIENWASSER

(57) Abstract: The invention relates to agents for the removal or reduction of inorganic nitrogen compounds, especially nitrate, from
biological aquarium waters, containing a biologically degradable polymer, preferably polycaprolactone (PCL) and to the utilization
of said agents.(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft Mittel zur Entfernung bzw. Reduktion anorganischer Stickstoffverbindungen, ins-
besondere Nitrat, aus biologischen Hälterungswässern enthaltend ein biologisch abbaubares Polymer, bevorzugt Polycaprolacton
(PCL) und die Verwendung dieser Mittel.

Nitratentfernung aus Aquarienwasser

Die Erfindung betrifft Mittel zur Entfernung bzw. Reduktion anorganischer Stickstoffverbindungen, insbesondere Nitrat, aus biologischen
5 Hälterungswässern enthaltend ein biologisch abbaubares Polymer, bevorzugt Polycaprolacton (PCL) und die Verwendung dieser Mittel.

In aquaristischen Hälterungssystemen verursacht die tägliche Fütterung der Fische und anderer Wasserorganismen eine regelmäßige Einbringung von organischen Stickstoffverbindungen.

10 In den hauptsächlich aerob arbeitenden Filtersystemen werden die eingebrachten bzw. ausgeschiedenen organischen Stickstoffverbindungen über die Intermediärstufen Ammoniak/Ammonium und Nitrit, deren Konzentration niedrig bleibt, zu Nitrat abgebaut.

Da in den aquaristischen Hälterungssystemen die Denitrifikationsaktivität meist
15 erheblich niedriger ist als die Nitrifikationsaktivität, kommt es zu einem ständigen Anstieg der Nitratkonzentration.

Das Nitrat-Anion ist zwar nur sehr wenig toxisch für Fische, man ist aber dennoch bestrebt, den Nitratanstieg zu verlangsamen bzw. die Nitratkonzentration niedrig zu halten.

20 Neben Ionenaustauschverfahren zur Nitratsenkung, die aber sekundäre unerwünschte Effekte bewirken, wird das Verfahren der Denitrifikation eingesetzt. Die Denitrifikation ist an weitgehend anaerobe Verhältnisse und die Anwesenheit von abbaubaren Kohlenstoffverbindungen geknüpft.

Da die Bildung von Nitrat über die Nitrifikation nahezu kontinuierlich abläuft, ist
25 es sinnvoll, auch die Denitrifikation quasi kontinuierlich ablaufen zu lassen. Die

BESTÄTIGUNGSKOPIE

täglich nur in geringer Konzentration hinzukommende Nitratmenge erlaubt es, auch bei der Denitrifikation auf große Stoffumsätze zu verzichten. Schwerlösliche organische, biologisch abbaubare Polymere sind daher als langsam reagierende C-Quellen sehr gut geeignet.

5 Bislang sind folgende Verfahren bekannt, die BAP (Biologisch abbaubare Polymere) einsetzen:

a) Granulate und Spritz-/Formteile aus Polyhydroxybutyrat (PHB), die zur Schaffung anaerober Abbaubedingungen in den Bodengrund der Aquarien eingebracht werden. PHB wird von speziellen Bakterienarten als
10 Energiereservestoff aufgebaut und in die Zellen eingelagert. Als natürliches Material ist es daher gut abbaubar. Andere BAP wurden in der Aquaristik nicht verwendet.

b) Boley, Müller et al. setzten Granulate von PHB und Polycaprolacton (PCL) in speziellen Anaerobreaktoren ein unter streng anaeroben
15 Reaktionsbedingungen, die zur O₂-Limitierung nur einen sehr kleinen Durchfluß (0,3 – 0,5 l/h) aufwiesen, um Nitrat abzubauen. Die verwendeten Mengen an Granulat betrugen ca. 280 – 380 g pro 100 l, d. h. waren sehr hoch.

Die erfindungsgemäßen Mittel, Materialien bzw. Verfahren bieten im Vergleich
20 zum Stand der Technik bedeutende Vorteile und/oder auch für den Fachmann überraschende funktionale und mechanistische Verbesserungen.

Gegenüber dem beschriebenen Stand der Technik bietet der Einsatz von Granulaten aus Polycaprolacton (PCL) folgende gravierende Vorteile:

Wesentlich bessere industrielle Verfügbarkeit, da zur Zeit kein
25 Massenproduzent für PHB existiert.

Wesentliche Preisvorteile, da PHB gegenüber PCL ca. 2 bis 3,5 mal teurer ist.

WO 02/094015

PCT/EP02/04478

3

Es stellte sich zudem überraschend heraus, daß PCL als synthetisch-chemisch hergestelltes Material ähnlich gut abbaubar ist wie PHB.

PCL zeigt gegenüber PHB ein überraschend unterschiedliches Abbauverhalten bei der Nitratrefernung, in dem es bereits unter nicht anaeroben oder gerade
5 unter aeroben Bedingungen zu einer für Aquarienverhältnisse völlig ausreichenden Nitratreduktion führt.

Bei der Anwendung von PCL-Granulat hat sich überraschenderweise gezeigt, daß es gerade unter aeroben Arbeitsbedingungen eine raschere, effektivere Nitratsenkung erreicht als unter anaeroben Bedingungen. Dieser Sachverhalt ist
10 überraschend und war nach dem Stand der Technik mit üblichen BAP's nicht zu erwarten.

Zwar ist es nach dem Stand der Technik bereits bekannt, zur Nitratreduktion Granulate und Formkörper aus PHB mit dem Bodengrund von Aquarien zu vermischen, der Einsatz von PCL-Granulaten im Bodengrund aquaristischer
15 Systeme wurde bislang noch nicht durchgeführt.

Aus bekannten bzw. erarbeiteten Ergebnissen aus Versuchen mit PHB-Granulaten war ein für PCL (als BAP) analoges Reaktionsverhalten erwartet worden, nämlich

a) der Abbau von Nitrat durch Denitrifikation unter möglichst anaeroben
20 Bedingungen im Bodengrund,

b) eine Steigerung, Förderung der Denitrifikation mit der Schaffung weitgehend anaerober Verhältnisse.

Überraschenderweise wurde aber gefunden, daß PCL im Bodengrund umso effektiver Nitrat abbaut, je grobkörniger der Bodengrund beschaffen ist.

WO 02/094015

PCT/EP02/04478

4

In einem Vergleichsversuch wurden in Aquarien 70 g PCL-Granulat (runde bis ovale Kugeln, Durchmesser ca. 4 mm, Gehalt > 99 % Polycaprolacton) pro 100 l Aquariumwasser mit 10 bis 20 l Bodengrund bestehend aus

a) Sand (< 1 mm)

5 b) feinem Kies (ϕ 1 – 2 mm)

c) mittelgrober Kies (ϕ 2 – 3 mm)

vermischt und der Nitratanstieg des mit Fischen besetzten, täglich gefütterten Aquariums über einen Zeitraum von 3 Monaten gemessen.

Als Vergleich diente ein nicht mit PCL behandeltes Aquarium.

10 Die folgende Abstufung der Versuchsergebnisse war nach dem Stand der Technik überraschend und wäre gerade mit umgekehrtem Trend erwartet worden:

a) Sand (ϕ 1 mm)

15 Der Nitratgehalt stieg im Kontrollaquarium im Versuchszeitraum von 49 mg/l auf 128 mg/l; im mit PCL behandeltem Aquarium war nur eine schwache Nitratsenkung erkennbar. Das Nitrat stieg von 49 mg/l auf 109 mg/l an.

b) Feiner Kies (ϕ 1 – 2 mm)

20 Der Nitratabbau war erheblich intensiver:

Von anfangs 49 mg/l stieg die Nitratkonzentration auf 74 mg/l an, in der Kontrolle auf 135 mg/l.

c) Mittelgrober Kies (ϕ 2 – 3 mm)

Hier war die Nitratreduktion noch deutlicher ausgeprägt:

- 5 Von anfangs 49 mg/l war sogar eine Nitratsenkung auf nur 40 mg/l zu erkennen; in der Kontrolle ein Anstieg auf 136 mg/l.

Ein weiterer Versuch mit Kies der Körnung 3 – 5 mm ergab einen Nitratanstieg von anfangs 18 mg/l bis auf 33 mg/l nach 3 Monaten, während die Kontrolle folgende Nitratkonzentrationen aufwies: 18 mg/l auf 104 mg/l. Die sich
10 einstellende Nitratkonzentration lag noch unter dem Wert für mittelgroben Kies (ϕ 2 – 3 mm).

Im Gegensatz zu den nicht behandelten Kontrollaquarien, in denen der Nitratgehalt weiter anstieg, blieb in den PCL-behandelten Aquarien nach ca. 2 – 3 Monaten der Nitratgehalt konstant auf einem von der PCL-Dosierung
15 abhängigen Niveau.

Mischt man PCL-Granulat von ca. 4 mm Durchmesser in feinen (ϕ 1 – 2 mm), besser noch in mittelgroben (ϕ 2 – 3 mm) oder sogar groben Kies (ϕ 3 – 5 mm) ein, so stellen sich in den behandelten Aquarien in Abhängigkeit vom Bodengrund bei verschiedenen PCL-Dosierungen im Zeitraum von 3 Monaten
20 folgende Nitratkonzentrationen ein:

1) Verschiedene Bodengrundtypen, PCL-Dosierung: 70 g/100 l Wasser:

- a) Sand (ϕ < 1 mm) - Anstieg von 49 auf 109 mg/l NO_3^-
25 b) Feiner Kies (ϕ 1 – 2 mm) - Anstieg von 49 auf 74 mg/l NO_3^-
c) Mittelgrober Kies (ϕ 2 – 3 mm) - Konstanz bis Abfall im Bereich 47 über 27 bis 40 mg/l NO_3^-

d) Grober Kies (ϕ 3 – 5 mm) - Anstieg von 18 auf 33 mg/l NO_3^-

2. Grober Kies (ϕ 3 – 5 mm) mit verschiedenen PCL-Dosierungen nach 3 Monaten:

5 a) 0 g/100 l PCL: Anstieg von 18 mg/l auf 104 mg/l NO_3^-

b) 25 g/100 l PCL: Anstieg von 18 mg/l auf 86 mg/l NO_3^-

c) 50 g/100 l PCL: Anstieg von 18 mg/l auf 60 mg/l NO_3^-

d) 100 g/100 l PCL: Reduktion von 18 mg/l auf 8 mg/l NO_3^-

10 Das erfindungsgemäße Verfahren zur Nitratlimitierung, -kontrolle und -senkung durch Mischen von PCL-Granulat mit feinem bis grobem Kies läßt sich sehr einfach durchführen durch einfaches Einmischen des PCL-Granulats in den Bodengrund des aquaristischen Hälterungssystems.

15 Die Anwendung braucht nur alle 6 – 12 Monate wiederholt zu werden. Es wirkt sich vorteilhaft auf die Wasserqualität aus, daß anaerobe Bedingungen im grobkörnigen, gut wasserdurchströmten Bodengrund nicht erforderlich sind und auch durch das Verfahren nicht erzeugt werden. Anaerobe Fäulnisprozesse und die H_2S -Freisetzung durch Sulfatreduktion können dadurch vermieden werden.

20 Das Wachstum der im Bodengrund wurzelnden Wasserpflanzen wird dadurch nicht negativ beeinträchtigt, sondern sogar deutlich gefördert.

Als vorteilhaft haben sich folgende Dosierungen von PCL-Granulat (ϕ ca. 4 mm) zum Einmischen in feinen bis groben Kies erwiesen, nämlich 20 g/100 l Wasser bis 200 g/100 l Wasser, vorzugsweise 60 – 120 g/100 l Wasser.

Da PCL nicht auf anaerobe Reaktionsbedingungen angewiesen ist kommt als weitere Möglichkeit auch die Verwendung von PCL-Granulat in aeroben Filtersystemen in Betracht.

Nach dem oben genannten Stand der Technik wurde PCL-Granulat im Gemisch mit PHB-Granulat in speziellen, im Nebenstrom arbeitenden Anaerobreaktoren mit sehr kleinem Durchfluß (0,3 – 0,5 l/h) und hoher Dosierung (280 – 380 g/100 l) zum anaeroben Nitratabbau eingesetzt.

Es war daher völlig überraschend und nach dem Stand der Technik völlig unerwartet, daß sich PCL-Granulat (ϕ ca. 4 mm) auch unter aeroben Bedingungen, d. h. in Filterkammern oder Filtereinheiten im Hauptstrom (mit O₂-gesättigtem Wasser) bei hohen Durchflußraten von 20 – 500 l/h vorteilhaft zur Senkung von Nitrat und sogar von Ammonium und Nitrit in aquaristischen Systemen einsetzen läßt.

Die Verwendung von PCL-Granulat als alleiniges Filtermedium in der Filterkammer eines Innenfilters erwies sich jedoch als unzuweckmäßig, da bereits nach ca. 2 bis 4 Wochen eine erhebliche Abnahme der Durchflußleistung feststellbar war, sodaß eine Filterfunktion nicht mehr gegeben war. Die Ursache war die Bildung von Schleim um die Granulatkörner, die schließlich zur Bildung einer fast wasserundurchlässigen, zusammengeklebten Filterfüllung aus schleimverklebtem PCL führte.

Zwar wurde anfangs durch die beschriebene Anwendung Nitrat aus dem Aquarienwasser entfernt, aber nur solange der Filter noch Durchfluß zeigte, d. h. nach ca 2 bis 4 Wochen kam aus den genannten Gründen auch die Nitratentfernung zum Erliegen.

Verdünt man jedoch das PCL-Granulat durch einen Zusatz von 25 - 75 Vol% Kies, bevorzugt in einer Körnung von 2 - 5 mm, und vermischt dieses gründlich, erhält man ein Filtermaterial, welches die bei reinem PCL-Granulat auftretenden

WO 02/094015

PCT/EP02/04478

8

Funktionsprobleme nicht mehr aufweist. Die Filterkammer eines Innenfilters wurde mit einer 50:50 Mischung befüllt und das Langzeitverhalten beobachtet. Die Filterwirkung und der Nitratabbau blieb über Monate störungsfrei erhalten.

Die beschriebene PCL/Kies-Mischung sollte auch zur Füllung von anderen Filtersystemen als Filtermaterial geeignet sein, z.B. Außenfilter, Innenfilter mit Filterkammern, Topfiltersysteme usw. Vorteile dieser Filtermischungen sind:

- keine Verklebung durch verbindende Verschleimung
- doppelte Filterwirkung, nämlich normale biologische Filterung plus Nitratabbau
- leichter Austausch bei Erschöpfung des Nitratabbaus.

10

Anstelle von Kies als Verdünnungsmittel für PCL-Granulat in Filterkammern läßt sich selbstverständlich auch jedes andere handelsübliche Filtergranulat bestehend aus natürlichen Stoffen wie Bims, Sandstein, Basalt etc. oder aus Kunststoffen verwendet werden.

Die genannten Probleme beim Einsatz von reinem PCL-Granulat wurden ebenfalls nicht gefunden beim Einsatz von PCL-Granulat in Vlies-Filterbeuteln. Hierbei wurden die Filterbeutel nur teilweise gefüllt mit ca. 20 - 60 % des Gesamtvolumens und alle 4 Wochen erneuert. Da das Auswechseln solcher Filterbeutel sehr einfach ist und in 4 Wochen nur ein kleiner Bruchteil des PCL-Granulats abgebaut wird, wird die PCL-Dosierung praktisch konstant gehalten und damit auch die Leistung der dosierungsabhängigen Nitratsenkung.

Die Dosierungen des PCL-Granulats sind bei der erfindungsgemäßen Anwendung erheblich geringer als nach dem Stand der Technik.

Selbst 20 – 40 g/100 l, im Versuch 35 g/100 l, reichen bereits aus, den Nitratanstieg auf 50 – 60 mg/l zu limitieren. Höhere Dosierungen (bis 100 g/100 l) sind noch erheblich effizienter.

Neben Nitrat wird hier bereits auch Ammonium und Nitrit wirkungsvoll aus dem
5 Hälterungssystem entfernt.

Bei dem Einsatz von 100 – 250 g PCL/100 l werden vorhandene Ammonium- und Nitritkonzentrationen innerhalb 0,5 bis 1,0 Wochen auf nahezu 0 mg/l reduziert.

Zur Senkung der Nitratkonzentration wurden folgende Versuche unternommen:

- 10 PCL-Granulat wurde in verschiedener Dosierung in wasserdurchlässigen Vliesbeuteln in den Filterhauptstrom eingebracht. Der Wasserdurchfluß betrug 30 – 1000 l/h, bevorzugt 50 – 500 l/h.

Pro 100 l wurden 35 g, 70 g und 105 g PCL in die Vliesbeutel gefüllt.

Während der Versuchszeit von 3 Monaten stellten sich folgende
15 Nitratkonzentrationen ein:

a) Kontrolle (0 g/100 l PCL) - Nitratanstieg von 26 mg/l auf 175 mg/l.

b) 35 g/100 l PCL - Nitratanstieg von 26 mg/l auf 62 mg/l.

c) 70 g/100 l PCL - Nitratsenkung von 26 mg/l auf 20 mg/l.

d) 105 g/100 l PCL - Nitratsenkung von 26 mg/l auf 12 mg/l.

- 20 Die dokumentierte Beeinflussung der Nitratkonzentrationen wurde erreicht, obwohl durch die Fütterung des Fischbesatzes ständig Nitrat über die

Nitrifikation gebildet wurde (siehe Kontrolle als Vergleich), und obwohl die Wasserbedingungen ständig im aeroben Bereich blieben.

Der aerobe Charakter der Nitratsenkungsmethode geht auch aus der in unseren Studien nicht beobachteten Sulfatreduktion hervor. Der Sulfatgehalt verändert sich in allen Testvarianten ungefähr gleichsinnig:

a) Kontrolle (0 g/100 l PCL) - 113 mg/l auf 146 mg/l.

b) 35 g/100 l PCL - 115 mg/l auf 144 mg/l.

c) 70 g/100 l PCL - 115 mg/l auf 142 mg/l.

d) 105 g/100 l PCL - 114 mg/l auf 143 mg/l.

10 Ein weiterer positiver Effekt der Wasserbehandlung mit PCL-Granulat wurde bei der biologischen Aktivierung der Nitrifikation festgestellt:

Versuche zur Senkung der Ammoniak- und Nitritkonzentration:

15 In den PCL-Aquarien waren die höchsten Zwischenkonzentrationen an Ammoniak und Nitrit wenig bis deutlich geringer als in der nichtbehandelten Kontrolle.

Der positive Nebeneffekt der Senkung der NH_4^+ und NO_2^- Konzentrationen läßt sich mit höherem PCL-Dosierung deutlich intensivieren.

20 Werden in den Vliesbeuteln, die auch bei der Nitratsenkung eingesetzt wurden, höhere PCL-Dosierung eingesetzt, können vorliegende NH_4^+ - und NO_2^- -Konzentrationen (z. B. 0,25 mMol/l) rasch bis nahezu 0 gesenkt werden, und die Bildung von erhöhten NH_4^+ - und NO_2^- -Konzentrationen, z. B. während der Aktivierungsphase von frisch aufgestellten Aquarien, zurückgedrängt werden.

WO 02/094015

PCT/EP02/04478

11

Damit ist eine wesentliche Verbesserung der Wasserqualität für Wasserorganismen verbunden.

Dosisabhängig lassen sich folgende überraschend gute Resultate erhalten:

- 5 a) 120 g/100 l PCL: 5,0 – 6,0 mg/l NH_4^+ und 9,0 – 10,0 mg/l NO_2^- werden innerhalb einer Woche völlig eliminiert.
- b) 240 g/100 l PCL: 5,0 mg/l NH_4^+ werden innerhalb von 0,5 Wochen praktisch völlig eliminiert, 12,0 mg/l NO_2^- innerhalb von 0,5 - 1 Woche.

- Die beim Aufstellen neuer Aquarien bislang gefürchtete Gefährdung der Fische durch intermediär auftauchende Maximalkonzentrationen an Ammonium und Nitrit läßt sich durch eine geeignete Behandlung mit PCL beseitigen:
- 10

Während der ersten 4 – 6 Wochen werden ca. 100 – 250 g/100 l PCL, vorzugsweise 120 – 180 g/100 l PCL in den Filter eingebracht.

- Fischgefährdende NH_4^+ - und NO_2^- -Konzentrationen werden dadurch sicher vermieden. Im Ausgangswasser herrschende überhöhte Nitratkonzentrationen (z. B. 25 – 100 mg/l NO_3^-) werden zusätzlich in dieser Phase ebenfalls rasch gesenkt.
- 15

Nach 6 Wochen hat sich die natürliche Nitrifikation eingestellt. NH_4^+ - und NO_2^- -Konzentrationspeaks sind dann auch mit reduzierten PCL – Mengen (wie zur Nitratsenkung eingesetzt) nicht mehr zu befürchten.

- 20 Danach kann die PCL-Dosierung auf Werte zurückgenommen werden, z. B. 50 – 80 g/100 l, die für die bleibende Minimierung des Nitratpegels ausreichend sind.

Weitere Effekte der Behandlung von aquaristischen Systemen mit PCL

Neben den unter 3. beschriebenen erfindungsgemäßen Mittel, Verfahren und Methoden zur Konzentrationssenkung bzw. Eliminierung von Nitrat und anderen anorganischen Spezies ($\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ und NO_2^-) werden noch weitere Effekte (chemisch und biologisch) beobachtet, die zur Förderung der

5 Wasserorganismen und zur Stabilisierung der Wasserchemie beitragen:

1. Stabilisierung der Karbonathärte und damit des pH-Wertes/Bereichs,
2. Freisetzung von CO_2 durch ständige Oxidation von PCL (durch O_2 und/oder Nitrat),
3. Förderung des Wasserpflanzenwuchses und der Nitrifikation, und
- 10 4. leichte bis moderate Senkung der Phosphatkonzentration.

Einsatzgebiete der erfindungsgemäßen Mittel und Verfahren

Aufgrund der sehr guten Verträglichkeit und der sehr geringen Toxizität von PCL sind folgende Einsatzgebiete denkbar:

- 15 1. Aufbereitung von Aquarienwasser (Süß- und Salzwasser) im Heim und professionellen Bereich.
2. Aufbereitung von Gartenteichwasser.
3. Aufbereitung von Wasser in Aquaterrarien, z. B. zur Haltung von Wasserschildkröten.
4. Sanierung von eutrophierten natürlichen Gewässern.
- 20 5. Aufbereitung von Süß- und Salzwasser in Großaquarien, Becken, Teichen, Tanks in öffentlichen Aquarien, Zoo's, in der Fischintensivhaltung, in der Shrimpshaltung und -zucht.

6. Aufbereitung von N/ Ammoniak-reichen Abwässern aus der Milch-, Fleisch-, Lebensmittelindustrie, Brauerei, Landwirtschaft (Tierintensivhaltung), Lederindustrie und anderen Industriezweigen mit vergleichbaren Abwasserproblemen.

- 5 Generell lassen sich aus allen Wässern überschüssige anorganische N-Verbindungen eliminieren. Die gereinigten Wässer besitzen eine erhöhte Wasserqualität und Organismen- sowie Abwasser- und Umweltverträglichkeit.

Zusammenfassung der erfindungsgemäßen Mittel und Verfahren

Erfindungsgemäße Mittel

- 10 Es findet vorteilhaft ein Granulat aus Polycaprolacton, Reinheit > 99 %, / ca. 4 mm, Verwendung.

Eingesetzt werden können aber auch alle technologisch sinnvollen Herstellungsverfahren, wie z. B. Spritzgußformen, die sich aus PCL herstellen lassen, z. B.

- 15 - Kugeln, Zylinder, Würfel, Quader u. a., glatt oder mit beliebiger innerer und äußerer Oberflächengestaltung,
 - Extrudate, wie z. B. Stangen, Fäden, Gespinste, Hohlrohre u. a. Hohlprofile,
 - Blasformen, wie Schläuche, Folien usw.

Erfindungsgemäße Verfahren

- 20 - Die erhaltenen PCL-Körper werden nach den in der Beschreibung definierten Dosierungsangaben zur Senkung der Nitrat-, Ammoniak- und Nitritkonzentration im Wasser aquaristischer Hälterungssysteme und anderen wäßrigen Systemen eingesetzt.

WO 02/094015

PCT/EP02/04478

14

Vermischen mit Kies oder allgemein Bodengrund

In Kies der Körnung 2 – 6 mm werden PCL-Granulate, Formkörper in der Dosierung 20g/100 l bis 200 g/100 l Wasser, vorzugsweise 60 g/100 l bis 120 g/100 l Wasser eingemischt, um den Nitratgehalt auf niedrige bzw. niedrige Konzentrationen zu senken und zu stabilisieren.

Einsatz in Filtersystemen

PCL-Granulate, Formkörper werden im Filterhauptstrom (Durchfluß 30 – 1000 l/h, vorzugsweise 50 – 500 l/h) in Filterkammern, Vliesbeuteln, Gazebeuteln oder anderen wasserdurchlässigen Behältnissen eingesetzt:

10 a) Zur Senkung des Nitratgehaltes:

20 g/100 l bis 200 g/100 l Wasser, vorzugsweise 60 g/100 l bis 120/100 l Wasser.

b) Zur Senkung des Ammoniak-, Nitrit (und Nitrat)-Gehaltes:

15

50 g/100 l bis 500 g/100 l Wasser, vorzugsweise 100 g/l bis 250 g/100 l Wasser.

Die oben beschriebenen Verwendungen von PCL-Granulat, vermischt mit dem Bodengrund und in aeroben Filtersystemen, erfordern einen gewissen

20 Wartungsaufwand und beinhalten eine z. T. nicht erwünschte Manipulation bei der Erstanwendung bzw. Nachdosierung:

a) Das PCL wird über 6 – 12 Monate allmählich durch oxidative mikrobiologische Prozesse abgebaut. Die daraus resultierende Minderung der Nitratabbauleistung erfordert eine z. T. unbequem handhabbare Nachdosierung.

25

WO 02/094015

PCT/EP02/04478

15

b) Besonders die Nachdosierung in den Bodengrund ist im eingerichteten Aquarium nicht einfach durchführbar.

- c) Zur Erhaltung bzw. Korrektur der Nitratabbauleistung sollte in gewissen Abständen, z. B. einmal monatlich, der Nitratgehalt des Wassers gemessen werden, um bei einem Wiederanstieg der Nitratkonzentration durch Nachdosierung die gewünschte Nitratsenkung einzuhalten bzw. zu steigern.

Diese Handhabungsnachteile können durch die im Folgenden beschriebenen alternativen Mittel und Verfahren umgangen werden.

Verwendung von PCL-Pulver als nitratsenkender Wasserzusatz:

- 10 Verwendet man anstelle von PCL-Granulat das wesentlich reaktivere PCL-Pulver und setzt das Pulver in periodischen Dosierungen einfach dem Hälterungswasser zu, so findet man überraschenderweise, daß diese Behandlung zu einer zuverlässigen, dosierungsabhängigen und dauerhaften Nitratsenkung führt.

- 15 Die wöchentliche Dosierung des PCL-Pulvers reicht dabei völlig aus.

Das dem Hälterungswasser zugemischte, im Wasser unlösliche und lediglich suspendierte PCL-Pulver wird zum Teil von dem Filtersystem angesaugt, und gelangt zum Teil zwischen die Bodengrundpartikel (Sand, Kies), um dort unter weitgehend aeroben Bedingungen die Nitratsenkung zu bewirken, deren

- 20 Resultate im Folgenden beschrieben werden.

Einbringung verschiedener Dosierungen an PCL-Pulver in das Hälterungswasser:

Zu Aquarien mit gängigen Hälterungsbedingungen und durchschnittlichem Pflanzen- und Fischbesatz wurden einmal pro Woche folgende Mengen an

- 25 PCL-Pulver zudosiert und mit dem Wasser leicht vermischt:

- a) 0 mg/l PCL-Pulver (Kontrolle)
 - b) 5 mg/l PCL-Pulver
 - c) 10 mg/l PCL-Pulver
 - d) 20 mg/l PCL-Pulver
- 5 Über eine Versuchszeit von 24 Wochen wurden folgende dosisabhängige Nitratkonzentrationen ermittelt:
- a) (Kontrolle) Stetiger Nitratanstieg von 23 mg/l bis 232 mg/l.
 - b) (5 mg/l) Nitratanstieg von 22 mg/l bis 74 – 76 mg/l nach 12 Wochen, danach bis 24 Wochen kein weiterer Nitratanstieg mehr.
- 10 c) (10 mg/l) Nitratanstieg von 22 mg/l bis 43 mg/l nach 24 Wochen. Ein Zwischenmaximum von 54 mg/l wurde nach 6 Wochen erreicht, darauf Senkung des Nitratgehaltes auf 43 mg/l.
- d) (20 mg/l) Über ein Maximum von 38 mg/l nach 4 Wochen senkte sich der Nitratgehalt bis auf 6 mg/l nach 24 Wochen.
- 15 Aus dem Versuch wurde abgeleitet, daß eine praxisgerechte Dosierung von 10 mg/l PCL-Pulver pro Liter Wasser ausreicht, um den Nitratgehalt über lange Zeiträume nicht über 40 – 50 mg/l ansteigen zu lassen.
- 20 Wichtige Vorteile des neuen, erfindungsgemäßen Verfahrens sind die einfache Handhabung (einfache Dosierung der empfohlenen Menge einmal wöchentlich) und die wartungs- und kontrollfreie Nitratsenkung über beliebig lange Zeiträume.

Durch Variation der Dosierung läßt sich der gewünschte, langzeitstabile Nitratpegel leicht anpassen, z. B. auch an die Besatzdichte mit Fischen.

Dosierung von 10 mg/l PCL-Pulver unter verschiedenen Wasserverhältnissen:

- Die als praxisingerecht eingestufte wöchentliche Dosierung von 10 mg/l PCL-Pulver wurde unter verschiedenen Hälterungsbedingungen einem Langzeittest unterzogen. Variiert wurde die Karbonathärte (KH) des Wassers.

Der folgende Versuch wurde bei KH 2 °dH und KH 11 °dH durchgeführt. (Versuchsdauer 20 Wochen.)

- Zu den Versuchsaquarien mit gängigen Hälterungsbedingungen und durchschnittlichem Pflanzen- und Fischbesatz, die sich lediglich im Wasserchemismus (KH) unterschieden, wurden einmal pro Woche 10 mg/l PCL-Pulver zudosiert und mit dem Hälterungswasser leicht vermischt. Über die Versuchszeit von 20 Wochen wurden folgende Nitratkonzentrationen gemessen:

- a) Weiches, mineralarmes Wasser (Karbonathärte: ca. 2 °dH)

Kontrolle (ohne Dosierung von PCL-Pulver): Stetiger Nitratanstieg von 2,5 mg/l bis auf 150 mg/l nach 20 Wochen.

- Die getesteten PCL-Varianten unterschieden sich – bei gleicher PCL-Dosierung von 10 mg/l – lediglich in der Konzentration an Karbonathärte-Additiv, welches auf den Nitratabbau keinen Einfluß hat.

- Variante A (10 mg/l PCL-Pulver): Von 2,5 mg/l über ein Maximum von 25 mg/l nach 6 Wochen fiel der Nitratgehalt bis auf 10,5 mg/l nach 20 Wochen.

Variante B (10 mg/l PCL-Pulver): Von 2,4 mg/l über ein Maximum von 26 mg/l nach 8 Wochen fiel die Nitratkonzentration wieder auf 14,3 mg/l.

b) Mithelhartes Leitungswasser (Karbonathärte: ca. 11 °dH):

- 5 Kontrolle (ohne Dosierung von PCL-Pulver): Die Nitratkonzentration stieg von 25,5 mg/l stetig bis auf 170 mg/l nach 20 Wochen.

Variante A (10 mg/l PCL-Pulver): Von 25,4 mg/l NO_3^- stieg der Nitratgehalt auf ein Maximum von 30 mg/l nach 3 Wochen und sank dann stetig auf 14,3 mg/l nach 20 Wochen.

Variante B (10 mg/l PCL-Pulver): Von 25,4 mg/l NO_3^- stieg der Nitratgehalt auf 32 mg/l nach 3 Wochen und fiel dann auf 12,4 mg/l nach 20 Wochen ab.

Erfindungsgemäße Anwendung, Applikationsarten:

- 15 Die Verwendung des PCL-Pulvers zur Nitratsenkung in Hälterungswasser kann in verschiedenen Applikationsformen erfolgen:

- a) Reines PCL-Pulver in trockener Form. Zur Dosierung und Abmessung kann ein Meßöffel eingesetzt werden.
- b) Wäßrige Suspension von PCL-Pulver in definierter Zusammensetzung. Der Suspension werden nach dem Stand der Technik bekannte Suspensionsstabilisatoren zugesetzt, z. B. ein verdickend wirkendes Hydrokolloid. Beispiel: Xanthan in geeigneter Menge. Die Menge an suspendiertem PCL-Pulver im Produkt wird bestimmt aus der Produktdosierung, z. B. in einem Milliliter Produktsuspension pro 4 Liter Hälterungswasser und der gewünschten Dosierung an PCL-Pulver.

Ein typisches Beispiel wäre eine wäßrige, stabilisierte Suspension,

enthaltend 40 g PCL-Pulver pro Liter. Um eine wöchentliche Dosierung von 10 mg/l PCL-Pulver im Hälterungswasser zu erreichen, muß 1 ml der Suspension pro 4 l Wasser dosiert werden.

- 5 c) Wäßrige Suspension von PCL-Pulver in definierter Zusammensetzung, der weitere funktionale Additive zugesetzt sind. Als besonders vorteilhaft hat es sich herausgestellt, wenn PCL-Pulver und ein Suspensionsstabilisator einem multifunktionalen flüssigen Produkt zugesetzt wird, wie es in WO 01/21533 beschrieben wird.
- 10 Neben Natriumcitrat, Citronensäure, Eisencitrat, Citratokomplexen von Spurenelementen und B-Vitaminen, Saccharose werden der Produktlösung 40 g/l PCL-Pulver zugesetzt. Der Zusatz des PCL-Pulvers verbessert die nitratsenkende Wirkung des in WO 01/21533 beschriebenen multifunktionalen Produktes signifikant, verbessert dadurch die erreichbare
- 15 Wasserqualität in einem nicht dagewesenen Ausmaß und komplettiert das Wirkungsspektrum auch mit einem sehr guten Nitratabbau. Damit wird das Produkt erheblich verbessert und erlaubt, noch über längere Perioden auf einen Wasserwechsel im Aquarium (auch über 6 Monate hinaus) verzichten zu können.
- 20 Zusammenfassung des auf PCL-Pulver beruhenden Verfahrens:
- Dem Hälterungswasser werden periodisch, z. B. täglich, alle 2 oder 3 Tage, wöchentlich, alle 2 Wochen, monatlich, vorzugsweise wöchentlich, 1 mg/l bis 100 mg/l, vorzugsweise 5 mg/l bis 20 mg/l an PCL-Pulver zugesetzt.
- 25 Das erfindungsgemäße Mittel kann PCL-Pulver selbst sein und/oder alle denkbaren, PCL-Pulver enthaltenden Zubereitungen beinhalten, die funktional und technologisch sinnvoll und machbar sind, z. B.
- wäßrige Suspensionen,

WO 02/094015

PCT/EP02/04478

20

- Suspensionen in anderen funktionalen Flüssigprodukten, z. B. wie in WO 01/21533 beschrieben,
- pastenförmige Zubereitungen usw.

Die Zubereitungen können beliebige Additive, z. B. Suspensionsstabilisatoren, Verdicker, Farb- und Geruchsstoffe u. a. Stoffe gemäß dem Stand der Technik enthalten.

Wie bereits bei der Anwendung von PCL-Granulat beschrieben, kann die Zudosierung, Einbringung von PCL in Hälterungssysteme neben der Senkung von Nitrat auch die Senkung von Ammoniak und Nitrit bewirken.

Bei der Anwendung von PCL-Pulver werden entsprechende Konzentrationssenkungen von Ammoniak und Nitrit ebenfalls in vergleichbarer Effektivität beobachtet.

Besonders vorteilhaft zeigen sich dabei erhöhte Dosierungen an PCL-Pulver, z. B. 10 – 100 mg/l wöchentlich, vorzugsweise 20 – 80 mg/l wöchentlich.

Verwendung weiterer PCL-Applikationsformen mit großer Oberfläche:

Die oben beschriebene Anwendung zur Senkung von Nitrat, mit den Extremen, PCL-Granulat mit relativ kleiner Oberfläche einerseits und PCL-Pulver mit extrem großer Oberfläche andererseits, macht deutlich, daß sich alle denkbaren Applikationsformen von PCL, deren Oberfläche ähnlich groß ist wie bei PCL-Pulver oder zwischen Pulver und Granulat liegt, ebenfalls zur Anwendung in Hälterungssystemen eignen, um ähnliche, vergleichbare Effekte zu erreichen.

Ergänzend zu den bereits in der Erstanmeldung beschriebenen Applikationsformen bzw. technologisch sinnvollen Herstellungsvarianten kann PCL in weiteren Varianten, besonders mit großer Oberfläche, in

Hälterungssystemen zur Senkung der Konzentrationen von Nitrat und auch Ammoniak und Nitrit eingesetzt worden, z. B.

- als Vlies, Fadengewirr,
- als Schaum mit verschiedenen Porengrößen, z. B. ppi 5 bis ppi 50, wobei der
- 5 PCL-Schaum nach üblichen Verfahren nach dem Stand der Technik hergestellt wird,
- als PCL-Coating von Stoffen mit großer Oberfläche, d. h. als aufgebrachte PCL-Schicht auf mineralischen, organisch-natürlichen, organisch-synthetischen Materialien,
- 10 - als PCL-Coating von porösen Materialien (organisch, anorganisch) durch Einbringung von dünnen PCL-Schichten auf und in diese Materialien,- als feine Folienfilter,
- als dünne PCL-Überzüge auf beliebigen, unnatürlichen, nichtlebenden Dekorationsartikeln in Aquarien, z. B. auf Steinen, Wurzeln, Figuren,
- 15 - als dünne PCL-Überzüge auf Plastikpflanzen, Filterwatte.

Dünne PCL-Überzüge lassen sich beispielsweise durch Dippen, Tauchen der Materialien in flüssiges PCL (FP $\approx 60^{\circ}\text{C}$!) leicht herstellen. Nach dem Abkühlen der getauchten Materialien erstarrt der PCL-Film zu einem dünnen, festen Überzug.

- 20 Die Dosierung von PCL in den beschriebenen Applikationsformen mit großer Oberfläche beträgt in den Halterungssystemen, z.B. Aquarien, 1 g bis 200 g pro 100 l Wasser, vorzugsweise 10 g bis 100 g pro 100 l Wasser.

Patentansprüche

1. Verwendung von Polycaprolacton zur Entfernung bzw. Reduktion anorganischer Stickstoffverbindungen, insbesondere Nitrat, aus biologischen Hälterungswässern.
- 5 2. Verwendung von Polycaprolacton gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es in den Bodengrund eingearbeitet wird.
3. Verwendung von Polycaprolacton gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß es als Granulat in den Bodengrund eingearbeitet wird.
- 10 4. Verwendung von Polycaprolacton gemäß der Ansprüche 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß es in einer Menge von 20 g bis 200 g pro 100 Liter Hälterungswasser in den Bodengrund eingearbeitet wird.
5. Verwendung von Polycaprolacton gemäß der Ansprüche 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß es in einer Menge von 60 g bis 120 g pro
15 100 Liter Hälterungswasser in den Bodengrund eingearbeitet wird.
6. Verwendung von Polycaprolacton gemäß der Ansprüche 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Bodengrund aus Kies der Körnung 1 bis 8 mm besteht.
7. Verwendung von Polycaprolacton gemäß der Ansprüche 2 oder 3,
20 dadurch gekennzeichnet, daß der Bodengrund aus Kies der Körnung 3 bis 5 mm besteht.
8. Verwendung von Polycaprolacton gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es in Pulverform bzw. als Suspension eines Pulvers dem Hälterungswasser zudosiert wird.

9. Verwendung von Polycaprolacton gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es in Form beschichteter großer Oberflächen mit dem Hälterungswasser in Kontakt tritt.
10. Mittel zur Entfernung bzw. Reduktion anorganischer Stickstoffverbindungen, insbesondere Nitrat, aus biologischen Hälterungswässern enthaltend ein biologisch abbaubares Polymer, bevorzugt Polycaprolacton.
11. Mittel gemäß Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet daß es ein Füllmittel für Hälterungswasserfilter ist.
12. Mittel gemäß Anspruch 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, daß es eine homogene Mischung aus Filtermaterial und Polycaprolacton ist.
13. Mittel gemäß Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet daß das Polycaprolacton in einer Menge von 25 bis 75 Vol-% dem Filtermaterial zugemischt ist.
14. Mittel gemäß Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet daß das Polycaprolacton in einer Menge von 50 Vol-% dem Filtermaterial zugemischt ist.
15. Mittel gemäß Anspruch 13 oder 14, dadurch gekennzeichnet, daß das Filtermaterial Kies der Körnung 2 bis 5 mm ist.
16. Verwendung von Filtermitteln gemäß der Ansprüche 11 bis 15 zur Entfernung bzw. Reduktion anorganischer Stickstoffverbindungen, insbesondere Nitrat, aus biologischen Hälterungswässern.
17. Verwendung von Filtermitteln gemäß Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß darin pro 100 l Hälterungswasser 20 bis 250 g Polycaprolacton, bevorzugt 60 bis 120 g, enthalten sind.

18. Vlies-Filterbeutel enthaltend Polycaprolacton-Granulat.
19. Vlies-Filterbeutel gemäß Anspruch 18 enthaltend Polycaprolacton in einer Füllmenge von 20 bis 60 % des Gesamtvolumens.
20. Verwendung von Vlies-Filterbeuteln gemäß Anspruch 18 oder 19 zur Entfernung bzw. Reduktion anorganischer Stickstoffverbindungen, insbesondere Nitrat, aus biologischen Hälterungswässern.
21. Verwendung von Vlies-Filterbeuteln gemäß Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß darin pro 100 l Hälterungswasser 20 bis 250 g Polycaprolacton, bevorzugt 60 bis 120 g, enthalten sind.

【手続補正書】

【提出日】平成15年3月18日(2003.3.18)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

生物学的容器水からの又は生物学的容器水における無機窒素化合物の好氣的除去又は減少のためのポリカプロラク톤の使用。

【請求項2】

無機窒素化合物が硝酸塩である、請求項1記載の使用。

【請求項3】

好気性条件を維持する一方、ポリカプロラク톤を底に導入することを特徴とする、請求項1又は2記載の使用。

【請求項4】

ポリカプロラク톤を粒状材料として導入する、請求項3記載の使用。

【請求項5】

ポリカプロラク톤を容器水100リットルあたり20～200gの量で導入する、請求項3又は4記載の使用。

【請求項6】

ポリカプロラク톤を容器水100リットルあたり60～120gの量で導入する、請求項4記載の使用。

【請求項7】

底層が粒径1～8mmの砂利からなることを特徴とする、請求項3～6のいずれか記載の使用。

【請求項8】

底層が粒径3～5mmの砂利からなることを特徴とする、請求項7記載の使用。

【請求項9】

ポリカプロラク톤を粉末の形態又は粉末の懸濁液として、容器水に加えることを特徴とする、請求項1又は2記載の使用。

【請求項10】

粉末状ポリカプロラク톤をペースト状調製物の形態で容器水に加えることを特徴とする、請求項9記載の使用。

【請求項11】

粉末状ポリカプロラク톤を5～20mg/水リットルの量で容器水に加えることを特徴とする、請求項9又は10記載の使用。

【請求項12】

粉末状ポリカプロラク톤を10mg/水リットルの量で容器水に加えることを特徴とする、請求項11記載の使用。

【請求項13】

ポリカプロラク톤をコーティングされた大きな面に導入して、好気性作業条件下で除去又は減少を生じさせる、請求項1又は2記載の使用。

【請求項14】

生物学的容器水からの無機窒素化合物、特に硝酸塩の好氣的除去又は減少のための薬剤を製造するためのポリカプロラク톤の使用。

【請求項15】

無機窒素化合物が硝酸塩である、請求項14記載の使用。

【請求項16】

好気性条件下でポリカプロラクトンを含有する、容器水フィルターのためのろ剤。

【請求項 17】

ろ剤とポリカプロラクトンとの均質な混合物からなる、請求項 16 記載のろ剤。

【請求項 18】

ポリカプロラクトンが 25 ～ 75 容量 % の量でろ材に加えられていることを特徴とする、請求項 17 記載のろ剤。

【請求項 19】

ポリカプロラクトンが 50 容量 % の量でろ材に加えられていることを特徴とする、請求項 18 記載のろ剤。

【請求項 20】

ろ材が粒径 2 ～ 5 mm の砂利であることを特徴とする、請求項 16 ～ 19 のいずれか記載のろ剤。

【請求項 21】

容器水 100 リットルあたり 20 ～ 250 g、好ましくは 60 ～ 120 g のポリカプロラクトンがその中に含まれていることを特徴とする、請求項 16 ～ 19 のいずれか記載のろ剤。

【請求項 22】

請求項 16 ～ 21 のいずれか記載のろ剤を含有するフリースフィルタバッグ。

【請求項 23】

請求項 16 ～ 22 のいずれか記載のろ剤を製造するためのポリカプロラクトンの使用。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 A01K63/04 C02F3/28		Int. Application No. PCT/EP 02/04478
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Maximum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C02F A01K		
Documentation searched other than maximum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-internal, BIOSIS, PAJ		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	A. BOLEY, W.-R. MÜLLER, G. HAIDER: "Biodegradable polymers as solid substrate and biofilm carrier for denitrification in recirculated aquaculture systems" AQUACULTURAL ENGINEERING, vol. 22, - 2000 pages 75-85, XP002217355 Elsevier Science B.V. page 78; tables 1,2	1
Y		18-21
A	US 5 316 832 A (GROTEN ROBERT ET AL) 31 May 1994 (1994-05-31) column 3, line 12 - line 35 column 2, line 44 - line 46	1
A	DE 198 13 022 A (OEKO SYSTEME MASCHINEN UND ANL.) 30 September 1999 (1999-09-30) column 3, line 47 - line 2 column 2, line 61 - line 62	1
-/-		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents:		
"A" document disclosing the general state of the art which is not considered to be of particular relevance		
"E" earlier document but published on or after the international filing date		
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another claim or other special reason (as specified)		
"O" document relating to an oral disclosure, use, exhibition or other means		
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention		
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone		
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such docu- ments, such combination being obvious to a person skilled in the art		
"A" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 13 December 2002		Date of mailing of the international search report 13 Dec 2002
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.O. Box 1601 NL - 2200 HH Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2200, Tx. 31 051 epo nl, Fax. (+31-70) 340-2010		Authorized officer Beckmann, D

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 In ——— International Application No.
 PCT/EP 02/04478

C. (Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1998, no. 11, 30 September 1998 (1998-09-30) & JP 10 165733 A (MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD), 23 June 1998 (1998-06-23) abstract	10, 11
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1998, no. 11, 30 September 1998 (1998-09-30) & JP 10 165177 A (MARUYAMA SUSUMU), 23 June 1998 (1998-06-23) abstract	10, 11
Y		18-21
A	DE 35 16 617 A (BAENSCH TETRA WERKE) 13 November 1986 (1986-11-13) page 11, line 9 - line 18	11-17

Form PCT/ISA/216 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP 02/04478

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. ☒ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest



The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.



No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP 02/04478

The International Searching Authority has determined that this international application contains multiple (groups of) inventions, namely:

1. Claims 1-9

The concept of the invention is:

Use of polycaprolactone for the removal of inorganic nitrogen compounds from holding water.

Dependent claims 2-9 relate to other embodiments of the use according to claim 1.

2. Claims 10-17

The concept of the invention is:

Medium containing a biodegradable polymer, and the uses defined in claims 11-15 of filter mediums containing a biodegradable polymer for the removal of inorganic nitrogen compounds from holding water.

Dependent claims 11-15 and 17 relate to other embodiments of the medium according to claim 10 and of the use of the filter mediums according to claim 16.

3. Claims 18-21

The concept of the invention is:

Nonwoven filter bag containing polycaprolactone granules (claim 18) and the use thereof for the removal of inorganic nitrogen compounds from holding water (claim 20).

Dependent claims 19 and 21 relate to other embodiments of the nonwoven filter bag use according to claim 18 and of its use according to claim 20.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

creation on patent family members

International Application No.
PCT/EP 02/04478

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5316832	A	31-05-1994	DE 4220795 A1	05-01-1994
			AT 167517 T	15-07-1998
			DE 59308685 D1	23-07-1998
			DK 575695 T3	06-04-1999
			EP 0575695 A2	29-12-1993
			ES 2119825 T3	16-10-1998
			JP 2097523 C	02-10-1996
			JP 6055188 A	01-03-1994
			JP 7110359 B	29-11-1995
DE 19813022	A	30-09-1999	DE 19813022 A1	30-09-1999
			WO 9948823 A1	30-09-1999
			EP 1068152 A1	17-01-2001
JP 10165733	A	23-06-1998	NONE	
JP 10165177	A	23-06-1998	NONE	
DE 3516617	A	13-11-1986	DE 3516617 A1	13-11-1986

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

In: naltix Aktenzeichen
PCT/EP 02/04478A. KLASSEIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS
IPK 7 A01K63/04 C02F3/28

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprotokoll (Nomenklatursystem und Klassifikationsymbole)
IPK 7 C02F A01K

Recherchierte oder nicht zum Mindestprotokoll gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, BIOSIS, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Bez. Anspruch Nr.
X	A. BOLEY, W.-R. MÜLLER, G. HAIDER: "Biodegradable polymers as solid substrate and biofilm carrier for denitrification in recirculated aquaculture systems" AQUACULTURAL ENGINEERING, Bd. 22, - 2000 Seiten 75-85, XP002217355 Elsevier Science B.V. Seite 78; Tabellen 1,2	1
Y		18-21
A	US 5 316 832 A (GROTEN ROBERT ET AL) 31. Mai 1994 (1994-05-31) Spalte 3, Zeile 12 - Zeile 35 Spalte 2, Zeile 44 - Zeile 46	1
A	DE 198 13 022 A (OEKO SYSTEME MASCHINEN UND ANL) 30. September 1999 (1999-09-30) Spalte 3, Zeile 47 - Zeile 2 Spalte 2, Zeile 61 - Zeile 62	1
	-/-	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu
enthalten:☒ Siehe Anhang Patentanträge

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

* "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert,
aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist.* "E" Dieses Dokument, das jedoch erst aus oder nach dem Internationalen
Anmeldedatum veröffentlicht worden ist.* "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelsfrei
anzuerkennen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer
anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden
soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie
ausgewiesen).* "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung,
eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht.* "P" Veröffentlichung, die vor dem Internationalen Anmeldedatum, aber nach
dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist.* "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem Internationalen Anmeldedatum
oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der
Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der
Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden
Theorie angegeben ist.* "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung
bzw. alle wesentlichen Teile dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf
erfindungsfähiger Tätigkeit beruhend betrachtet werden.* "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung
bzw. alle wesentlichen Teile dieser Veröffentlichung nicht als auf erfindungsfähiger Tätigkeit beruhend betrachtet
werden, wenn die Veröffentlichung als eine oder mehreren anderen
Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und
diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist.

* "Z" Veröffentlichung, die Mitglied dazugehöriger Patentanträge ist.

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

13. Dezember 2002

Abgeschlossenheit des Internationalen Recherchenberichts

13. 12. 02

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.O. Box 5518, Postfach 2
NL - 2200 HW Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2240, Tx. 31 651 apo nl,
Fax (+31-70) 340-2018

Berechtigtigter Recherchenleiter

Beckmann, O

Formblatt PCT/ISA/210 (Rev. 12) (Juli 1992)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int. Klassifizierung
PCT7EP 02/04478

C (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie	Beschreibung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Dat., Anspruch Nr.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1998, no. 11, 30. September 1998 (1998-09-30) & JP 10 165733 A (MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD), 23. Juni 1998 (1998-06-23) Zusammenfassung	10,11
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1998, no. 11, 30. September 1998 (1998-09-30) & JP 10 165177 A (MARIYAMA SUSUMU), 23. Juni 1998 (1998-06-23) Zusammenfassung	10,11
Y		18-21
A	DE 35 16 617 A (BAENSCH TETRA WERKE) 13. November 1986 (1986-11-13) Seite 11, Zeile 9 - Zeile 18	11-17

Formblatt PCT/IB/210 (Fortsetzung von Blatt Q (Juli 1992))

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

internationales Abkürzungen
PCT/EP 02/04478

Feld I Bemerkungen zu den Ansprüchen, die sich als nicht recherchierbar erwiesen haben (Fortsetzung von Punkt 2 auf Blatt 1)

Gemäß Artikel 17(2)a) wurde aus folgenden Gründen für bestimmte Ansprüche kein Recherchenbericht erstellt:

1. ☐ Ansprüche Nr. _____
weil sie sich auf Gegenstände beziehen, zu deren Recherche die Behörde nicht verpflichtet ist, nämlich _____
2. ☐ Ansprüche Nr. _____
weil sie sich auf Teile der internationalen Anmeldung beziehen, die den vorgeschriebenen Anforderungen so wenig entsprechen, daß eine einzelne internationale Recherche nicht durchgeführt werden kann, nämlich _____
3. ☐ Ansprüche Nr. _____
weil es sich dabei um abhängige Ansprüche handelt, die nicht entsprechend Satz 2 und 3 der Regel 6.4 a) abgeleitet sind.

Feld II Bemerkungen bei mangelnder Einheitlichkeit der Erfindung (Fortsetzung von Punkt 3 auf Blatt 1)

Die internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, daß diese internationale Anmeldung mehrere Erfindungen enthält:

siehe Zusatzblatt

1. ☒ Da der Anmelder alle erforderlichen zusätzlichen Recherchengebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht auf alle recherchierbaren Ansprüche.
2. ☐ Da für alle recherchierbaren Ansprüche die Recherche ohne einen Arbeitsaufwand durchgeführt werden konnte, der eine zusätzliche Recherchengebühr gerechtfertigt hätte, hat die Behörde nicht zur Zahlung einer solchen Gebühr aufgefordert.
3. ☐ Da der Anmelder nur einige der erforderlichen zusätzlichen Recherchengebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht nur auf die Ansprüche, für die Gebühren entrichtet worden sind, nämlich auf die Ansprüche Nr. _____
4. ☐ Der Anmelder hat die erforderlichen zusätzlichen Recherchengebühren nicht rechtzeitig entrichtet. Der internationale Recherchenbericht beschränkt sich daher auf die in den Ansprüchen zuerst erwähnte Erfindung; diese ist in folgenden Ansprüchen enthalten: _____

Bemerkungen hinsichtlich eines Widerspruchs

- ☐ Die zusätzlichen Gebühren wurden vom Anmelder unter Widerspruch gezahlt.
☒ Die Zahlung zusätzlicher Recherchengebühren erfolgte ohne Widerspruch.

Internationales Aktenzeichen PCTEP 02 04478

WEITERE ANGABEN

PCT/ISA/ 210

Die Internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, daß diese internationale Anmeldung mehrere (Gruppen von) Erfindungen enthält, nämlich:

1. Ansprüche: 1-9

Die erfinderische Idee ist:
Verwendung von Polycaprolacton zur Entfernung anorganischer Stickstoffverbindungen aus Hälterungswässern.
Die abhängigen Ansprüche 2-9 betreffen weitere Ausgestaltungen der Verwendung nach Anspruch 1.

2. Ansprüche: 10-17

Die erfinderische Idee ist:
Mittel enthaltend ein biologisch abbaubares Polymer und Verwendung von Filtermitteln gemäss der Ansprüche 11-15 enthaltend ein biologisch abbaubares Polymer zur Entfernung anorganischer Stickstoffverbindungen aus Hälterungswässern.
Die abhängigen Ansprüche 11-15 bzw. 17 betreffen weitere Ausgestaltungen des Mittels nach Anspruch 10 bzw. der Verwendung der Filtermittel in Anspruch 16.

3. Ansprüche: 18-21

Die erfinderische Idee ist:
Vlies-Filterbeutel enthaltend Polycaprolacton-Granulat (Anspruch 18) und deren Verwendung zur Entfernung anorganischer Stickstoffverbindungen aus Hälterungswässern (Anspruch 20).
Die abhängigen Ansprüche 19 bzw. 21 betreffen weitere Ausgestaltungen der Vlies-Filterbeutel gemäss Anspruch 18 bzw. deren Verwendung gemäss Anspruch 20.

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

 In
 es Anmerkungen
 PCT/EP 02/04478

In Recherchenbericht angeführtes Patentsdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5316832	A	31-05-1994	DE 4220795 A1	05-01-1994
			AT 167517 T	15-07-1998
			DE 59308685 01	23-07-1998
			DK 575695 T3	06-04-1999
			EP 0575695 A2	29-12-1993
			ES 2119825 T3	16-10-1998
			JP 2097523 C	02-10-1996
			JP 6055188 A	01-03-1994
			JP 7110359 B	29-11-1995
DE 19813022	A	30-09-1999	DE 19813022 A1	30-09-1999
			WO 9948823 A1	30-09-1999
			EP 1068152 A1	17-01-2001
JP 10165733	A	23-06-1998	KEINE	
JP 10165177	A	23-06-1998	KEINE	
DE 3516617	A	13-11-1986	DE 3516617 A1	13-11-1986

フロントページの続き

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT, BE,CH,CY,DE,DK,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN, TD,TC),AE,AG,AL,AU,BA,BB,BC,BR,BZ,CA,CN,CO,CR,CU,CZ,DM,DZ,EC,EE,GD,GE,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KP,KR,LC, LK,LR,LT,LV,MA,MG,MK,MN,MX,NO,NZ,OM,PH,PL,RO,SG,SI,SK,TN,TT,UA,US,UZ,VN,YU,ZA

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第1部門第1区分

【発行日】平成20年7月10日(2008.7.10)

【公表番号】特表2004-526460(P2004-526460A)

【公表日】平成16年9月2日(2004.9.2)

【年通号数】公開・登録公報2004-034

【出願番号】特願2002-590744(P2002-590744)

【国際特許分類】

A O 1 K 63/04 (2006.01)

C O 2 F 3/34 (2006.01)

【F I】

A O 1 K 63/04 Z B P F

C O 2 F 3/34 I O 1 A

C O 2 F 3/34 Z A B

【誤訳訂正書】

【提出日】平成20年5月19日(2008.5.19)

【誤訳訂正1】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】0056

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【0056】

硝酸塩減少法の好気特性はまた、われわれの研究では観察されない硫酸塩減少でも見いだすことができる。硫酸塩含量はすべての試験変形態様で同じように変化する。

a) 対照 (P C L 0 g / 1 0 0 リットル) — 1 1 3 mg / リットルから 1 4 6 mg / リットル

b) P C L 3 5 g / 1 0 0 リットル — 1 1 5 mg / リットルから 1 4 4 mg / リットル

c) P C L 7 0 g / 1 0 0 リットル — 1 1 5 mg / リットルから 1 4 2 mg / リットル

d) P C L 1 0 5 g / 1 0 0 リットル — 1 1 4 mg / リットルから 1 4 3 mg / リットル

Funktionsprobleme nicht mehr aufweist. Die Filterkammer eines Innenfilters wurde mit einer 50:50 Mischung befüllt und das Langzeitverhalten beobachtet. Die Filterwirkung und der Nitratabbau blieb über Monate störungsfrei erhalten.

Die beschriebene PCL/Kies-Mischung sollte auch zur Füllung von anderen Filtersystemen als Filtermaterial geeignet sein, z.B. Außenfilter, Innenfilter mit Filterkammern, Topfiltersysteme usw. Vorteile dieser Filtermischungen sind:

- keine Verklebung durch verbindende Verschleimung
- doppelte Filterwirkung, nämlich normale biologische Filterung plus Nitratabbau
- leichter Austausch bei Erschöpfung des Nitratabbaus.

10

Anstelle von Kies als Verdünnungsmittel für PCL-Granulat in Filterkammern läßt sich selbstverständlich auch jedes andere handelsübliche Filtergranulat bestehend aus natürlichen Stoffen wie Bims, Sandstein, Basalt etc. oder aus Kunststoffen verwendet werden.

- 15 Die genannten Probleme beim Einsatz von reinem PCL-Granulat wurden ebenfalls nicht gefunden beim Einsatz von PCL-Granulat in Vlies-Filterbeuteln. Hierbei wurden die Filterbeutel nur teilweise gefüllt mit ca. 20 - 60 % des Gesamtvolumens und alle 4 Wochen erneuert. Da das Auswechseln solcher Filterbeutel sehr einfach ist und in 4 Wochen nur ein kleiner Bruchteil des PCL-
- 20 Granulats abgebaut wird, wird die PCL-Dosierung praktisch konstant gehalten und damit auch die Leistung der dosierungsabhängigen Nitratsenkung.

Die Dosierungen des PCL-Granulates sind bei der erfindungsgemäßen Anwendung erheblich geringer als nach dem Stand der Technik.